从植物化学成份的比较 看单子叶植物的起源问题

杨崇仁 周 俊

(云南省植物研究所植物化学研究室)

摘 要

通过对单子叶植物和毛茛科以及"睡莲目"¹⁾植物中生物碱、甾体化合物、三萜化合物、氰甙和脂肪酸等五类化学成份的比较分析,作者认为毛茛科与百合目有着密切的亲缘关系,因而支持单子叶植物毛茛一百合起源的主张,不赞同苏联学者 Takhtajan 关于单子叶植物莼菜一泽泻起源的观点。

英国学者 Hutchinson^[14] 在前人工作的基础上^[7,8],进一步研究提出:多心皮是被子植物原始的特征;最原始的木本群是木兰目 (Magnoliales),最原始的草本群是毛茛目 (Ranales);由毛茛科 (Ranunculaceae) 演化到单子叶植物的泽泻科 (Alismataceae)。

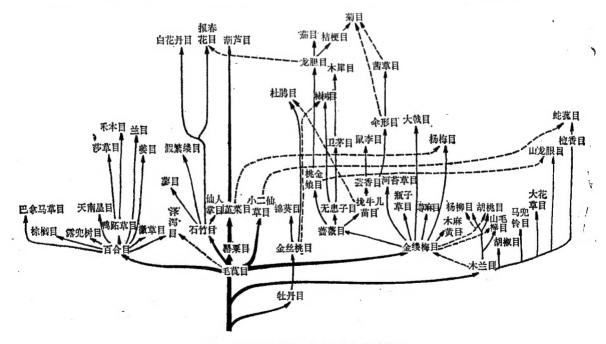


图 1 田村道夫的被子植物各目亲缘系统图

¹⁾ 以后文中所用"睡莲目"系指 Takhtajan 的狭义的睡莲目 (Nymphaeales), 即包括莼菜科 (Cabombaceae)、 睡莲科 (Nymphaeaceae)、 金鱼藻科 (Ceratophyllaceae) 及巴克列科 (Barclayaceae), 而不包括莲科 (Nelumbonaceae)。

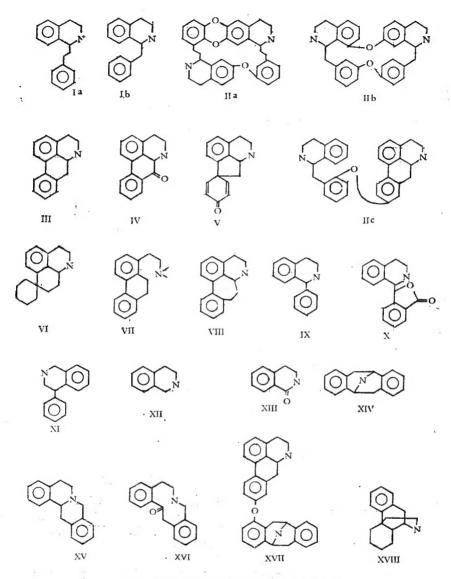


图 2 单子叶植物与毛茛科中的异喹啉类生物碱

Ia. 苯乙基异喹啉型 (phenethylisoquinoline type),存在:百合科 Ib. 苄基异喹啉型 (benzylisoquinoline type),存在:毛茛科 IIa. 双苯乙基异喹啉型 (bisphenethylisoquinoline type),存在:百合科 IIb. 双苄基异喹啉型 (bisbenzylisoquinoline type),存在:毛茛科 III. 阿扑芬型 (aporphine type),存在:百合科、天南 星科、毛茛科 IV. 氧化阿扑芬型 (oxoaporphine type),存在:天南星科、毛茛科 V. 原阿扑芬型 (proaporphine type),存在:百合科 VI. 高原阿扑芬型 (homoproaporphine type),存在:百合科 VIII. 高阿扑芬型 (homoproaporphine type),存在:百合科 VIII. 高阿扑芬型 (homoproaporphine type),存在:百合科 VIII. 高阿扑芬型 (homoproaporphine type),存在:百合科 IX. 苯基四氢异喹啉型 (phenyltetrahydroisoquinoline type),存在: 兰科 X. 苯酞异喹啉型 (phthalideisoquinoline type),存在:毛茛科 XII. 西来宁型 (cherylline type),存在:石蒜科 XII. 简单四氢异喹啉型 (simple tetrahydroisoquinoline type),存在:毛茛科 XVII. 异喹啉酮型 (isoquinolone type),存在:毛茛科 XVII. 巴威型 (pavine type),存在:毛茛科 XVII. 阿扑芬-巴威 二聚型 (aporphine-pavine dimer type),存在:毛茛科 XVIII. 吗啡型 (morphine type),存在:百合科

苏联学者 Takhtajan^[19] 提出,单子叶植物与毛茛目在系统发育上是没有关系的,单子叶植物起源于水生的、无导管的"睡莲目"(Nymphaeales),即通过莼菜科(Cabombaceae)的可能已经绝灭了的原始类群进化到泽泻目,再衍生出单子叶植物的各个分支。

最近,日本学者田村道夫[1]提出被子植物的一个新系统(图 1),他认为单子叶植物的祖先是毛茛目,由毛茛科衍生出百合目(Liliales),再发展形成单子叶植物的各个支系。

由此可见,尽管单子叶植物起源于双子叶植物的学说已为大多数人所接受,但其起源的途径仍然是众说纷云。 六十年代中期,我们即着手收集单子叶植物和双子叶植物一些原始类群的化学成份资料,并结合植物资源的开发利用,对百合目(Liliales)和毛茛目的若干植物进行了化学成份的研究,以探讨单子叶植物的起源途径。

一、单、双子叶植物一些原始类群的化学成份比较

(一) 生物碱

- 1. 单子叶植物的生物碱
- (1) 异喹啉类生物碱[15-17] 单子叶植物的异喹啉类生物碱多见于百合科,也存在于天南星科 (Araceae)、石蒜科 (Amaryllidaceae)、兰科 (Orchidaceae)及 薯蓣科 (Dioscoreaceae)等植物中,分属 12 个类型(包括吗啡型)。其中,三个类型(阿扑芬型、氧化阿扑芬型、非型)与毛茛科共有;原阿扑芬型与罂粟科 (Papaveraceae)、莲科 (Nelumbonaceae)、防己科 (Menispermaceae)及樟科 (Lauraceae)、大戟科 (Euphorbiaceae)等共有;吗啡型则主要存在于罂粟目 (Papaverales)中;其余7个类型均为单子叶植物所特有(图 2)。单子叶植物特有的类型就其生源来看,大多是直接从异喹啉的前体苯乙胺 (phenethylamine) 衍变而来的(图3)。在百合科、芭蕉科 (Musaceae)、禾本科(Gramineae)的一些植物中还含有苯乙胺的衍生物,如酪胺 (tyramine)、降肾上腺素 (arterenol)和麦胚碱 (hordenine)等[18],这似乎可以说明单子叶植物很早就已从双子叶植物中分化了出来,形成了自己独特的代谢机制。

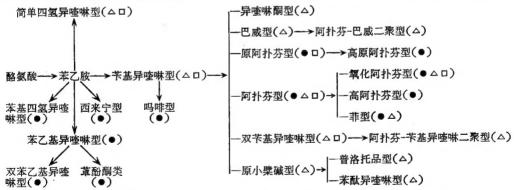


图 3 异喹啉类生物碱在毛茛科、莲科及单子叶植物中的分布及其生物合成路线 △毛茛科分布类型 □莲科分布类型 ●单子叶植物分布类型

(2) 草酚酮类生物碱^[15,16] 是单子叶植物 特有的类型,以具有一个芳香性的七员草酚酮环 (tropolone ring) 为其特征,例如秋水仙碱 (colchicine) 等,主要存在于百合科,最近报道在天南星科和鸢尾科 (Iridaceae) 中也偶有发现。从生源上看,草酚酮类生物碱是从苯乙基异喹啉型衍变而来的(图 3-4)。在百合科具离生心皮的一些原始类群植物中,发现草

酚酮类与双苯乙基异喹啉型及形成秋水仙碱的代谢产物 androcymbine 共存(如在 Androcymbium melanthioides 中),以及革酚酮类与阿扑芬型共存(如 Baeometra columellaris 中)的事实,更说明了革酚酮类生物碱实际上是异喹啉类生物碱的一个变型。

图 4 秋水仙碱的生物合成

(3) 石蒜生物碱[15,16] 主要存在于石蒜科植物中,约有 100 多种,按其母核骨架可分为图 5 中的几个主要类型,其中文珠兰碱型亦见于百合科。从其生源来看,亦与异喹啉类生物碱有着一定的联系。

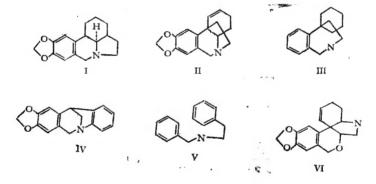


图 5 石蒜生物碱的结构类型

I 石蒜碱型 (lycorine type) II 文珠兰碱型 (crinine type) III 石蒜胺型 (lycoramine type) IV 山纲球花碱型 (montanine type) V 美朱顶兰碱型 (belladine type) VI 多花水仙碱型 (tazettine type)

- (4) 萜类生物碱 比较少见,只在兰科植物中以内酯的形式存在着倍半萜类生物碱(图 8)。
- (5) 其他类型生物碱 在百部科 (Stemonaceae) 中有百部生物碱; 兰科、棕榈科 (Palmae)、莎草科 (Cyperaceae)、 禾本科等植物中含有吡咯类、吡啶类、酚酞类和简单吲哚类等生物碱。

2. 毛茛科的生物碱

(1) 异喹啉类生物碱^[11,15,16] 毛茛科是异喹啉类生物碱分布的中心,约含有 13 个类型 近200个生物碱成份(图 2),这些类型大多是从苄基异喹啉型衍变来的(图 3)。它们与单子叶植物中的异喹啉类生物碱有着密切的生源上的联系。一些异喹啉类生物碱,如异紫堇

定 (isocorydine)、莲子碱 (nuciferine) (阿扑芬型)及鹅掌揪宁 (liriodenine) (氧化阿扑芬型) 等也同时存在于毛茛科和单子叶植物中 (图 7)。值得注意的是毛茛科的一些原始类群,如驴蹄草属 (Caltha)、金莲花属 (Trollius) 等植物中亦含有异喹啉类生物碱。

(2) 二萜类生物碱^[11,15,16] 毛茛科的乌头属(Aconitum)和翠雀属(Delphinium)植物中富含二萜类生物碱,按其化学结构可分为图 6 中的几个主要类型,其中 C-19 骨架类型的生物碱大多是剧毒的,有很强的生理活性。二萜类生物碱与甾体化合物的化学结构有着某些类似之处。

3. "睡莲目"的生物碱

(1) 异喹啉类生物碱^[10,15-17] Takhtajan 的"睡莲目"植物中迄今未发现含有异喹啉类生物碱,而莲科(即 Takhtajan 的"莲目")中却含有 5 个类型的异喹啉类生物碱。其中阿扑芬型和氧化阿扑芬型亦见于毛茛科及单子叶植物中,简单四氢异喹啉型和双苄基异喹啉型与毛茛科共存,原阿扑芬型则与单子叶植物共存,这说明莲科和单子叶植物一样与毛茛科有着密切的联系(图 3)。

图 6 毛茛科二萜类生物碱的化学结构

- I. C-20 骨架 Ia. 维持钦型 (veatchine type), 准噶尔乌头碱 (songorine); Ib. 阿替生型 (atisine type) 阿替生碱 (atisine)
- II. C-19 骨架 IIa. 乌头碱型 (aconitine type) 乌头碱 (aconitine); IIb. 牛扁碱型 (lycoctonine type) 牛扁碱 (lycoctonine); IIc. 内酯型 (lactone type) 异叶乌头碱 (heteratisine)
- (2) 萜类生物碱^[10,15] "睡莲目"中,睡莲科的萍蓬草属(Nuphar)和睡莲属(Nymphaea)中含有一类具呋喃环侧链的倍半萜生物碱如萍蓬碱(nupharolotine)。这类生物碱,从其化学结构的比较来看,与单子叶植物中较为进化的兰科植物中含有的倍半萜类生物碱(如石斛碱 dendrobine)不同,其生源途径显然也不一样(图 8)。

(二) 甾体化合物

- 1. 甾体强心甙^[9,11] 百合科是甾体强心甙的一个重要资源,在铃兰族(Convallarieae)、蜘蛛抱蛋族(Aspidistreae),以及海葱族(Scilleae)等植物中含有具五员内酯环和六员内酯环的强心甙。 毛茛科的黑尔波属(Helleborus)和福寿花属(Adonis)也含有类似的强心式,其中如黑尔波毒甙元(hellebrigenine)是两个科所共有的。
- 2. 甾体皂甙元 单子叶植物是甾体皂甙元分布的一个中心^[9], 广布于百合科^[1]、薯蓣科^[2]、龙舌兰科 (Agavaceae)^[2]、石蒜科、延龄草科 (Trilliaceae)^[3]、泽泻科、天南星科、**菝葜**

6

图 7 同时存在于毛茛科与单子叶植物中的一些异喹啉类生物碱 图 8 兰科及睡莲科中的倍半萜生物碱 I. 莲子碱 II. 异紫堇定 III. 鹅掌揪碱 I. 石斛碱 II. 萍蓬碱

科 (Smilacaceae)、鸢尾科、棕榈科、箭根薯科 (Taccaceae) 以及兰科等植物中, 许多植物是 生产甾体皂甙元的原料。毛茛科的黑尔波属和黑种草属(Nigella)亦含有甾体皂甙元[11]。 薯蓣皂甙元 (diosgenin) 是比较广布的甾体皂甙元成份,也存在于百合科和毛茛科植物 中。

- 3. C-21 甾体化合物 存在于百合科、延龄草科[20]及棕榈科等单子叶植物中, 也见于 毛茛科的福寿花属植物[11]。
- 4. 蜕皮甾酮[13] 在单子叶植物中迄今发现于鸭跖草科 (Commelinaceae)、延龄草科、石 蒜科、鸢尾科及芭蕉科 (Musaceae) 等植物中,亦见于毛茛科的黑尔波属植物。
- 5. 甾体生物碱^[9] 毛茛科中未发现含有甾体生物碱, 在单子叶植物中亦 只存在于百 合科的少数几个属[(如贝母属(Fritillaria)、藜芦属(Veratrum)等)]中。

由此可见单子叶植物(尤其是百合科)与毛茛科中的甾体化合物组成是相当类似的、 不少成份甚至是相同的(图9)。而"睡莲目"则迄今未发现含有上述甾体化合物。

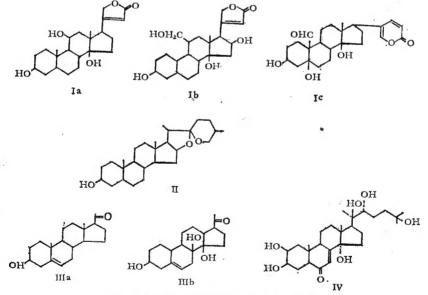


图 9 单子叶植物与毛茛科中的甾体化合物比较

Ia. 沙门脱甙元 (Sarmentogenine), 存在: 百合科 Ib. 福寿花毒甙元 (adonitoxologenine), 存在: 毛茛科、福寿花属 Ic. 黑尔波甙元 (Hellebrigenine), 存在: 百合科,毛茛科黑尔波属 II. 粵萄皂 甙元 (diosgenine), 存在: 单子叶植物广布;毛茛科黑种草属、黑尔波属 IIIa. 重楼酮 (pregnen-5,16-dien-3β-ol-20-one), 存在: 延龄草科 IIIb. 福寿花酮 (fukujusone), 存在: 毛茛科福寿花属 IV. 蜕皮甾酮 (β -ecdysone), 存在: 鸭跖草科、延龄草科、石蒜科、鸢尾科、芭蕉科; 毛茛科黑尔波属

(三) 三萜化合物

1. 四环三萜^[9,11] 毛茛科的升麻属(Cimicifuga)和类叶升麻属(Actaea)中含有环丙烷型四环三萜,单子叶植物的凤梨科(Bromeliaceae)、芭蕉科、菝葜科及禾本科等亦含有此类型化合物^[6]。同时,泽泻科等还含有羊毛甾烷型四环三萜。从生物合成路线看,四环三萜与甾体化合物有着密切的联系,后者是由前者转化形成的,从薯蓣科植物 Dioscorea composita 的培养组织中曾分离到环丙烷型四环三萜[环丙烷烯醇(cycloartenol)等]及 β -香树精型五环三萜 [β -香树精(β -amyrin)] 更证实了这一点。

2. 五环三萜^[5,9,11] 毛茛科及单子叶植物的百合科、薯蓣科、禾本科等均含有齐墩果烷型五环三萜化合物,禾本科中还含有 α-香树精型、无羁烷型及蛇麻酯烷型五环三萜成份 (图 10)。"睡莲目"迄今未见含有三萜化合物。

图 10 毛茛科和单子叶植物中三萜化合物的比较

一、四环三萜:环丙烷型: Ia. 存在:凤梨科、芭蕉科、菝葜科、禾本科 例:环糠醇 (cyclobranol), Ib. 存在:升麻属、类叶升麻属 例:升麻烯醇 (cimicifugenol);

羊毛甾烷型: II. 存在: 泽泻科 例: 泽泻三萜醇 A(alisol A);

二、五环三萜: 齐墩果烷型: IIIa. 存在: 百合科、薯蓣科、禾本科 例: β-香树精甲醚 (β-amyrin methyl ether), IIIb. 存在: 铁线莲属、银莲花属、驴蹄草属 例: 长春藤甙元 (hederagenin);

α-香树精型: IV. 存在: 禾本科 例: α-香树精甲醚 (α-amyrin methyl ether);

无羁烷型: V. 存在: 禾本科 例: 香茅三萜醇 (cymbopogonol);

蛇麻酯烷型: VI. 存在: 禾本科 例: 芦竹精 (arundoin)

油層 (四)

氰甙存在于单子叶植物的百合科、天南星科、雨久花科(Pontederiaceae)、鸭跖草科、棕榈科、灯心草科(Juncaceae)、水麦冬科(Juncaginaceae)及莎草科、禾本科等植物中,如水麦冬甙(triglochinine)是一些百合科、天南星科植物以及海韭菜(Triglochin maritimum L.)的主要甙类成份。 毛茛科唐松草亚科的耧斗菜属(Aquilegia)、人字果属(Isopyrum)及唐松草属(Thalictrum)等亦含有氰甙,其中唐松草甙(thalictrum-glycoside)与水麦冬甙的化学结构十分接近,其生源关系亦有着密切的联系^[9,11](图 11)。

"睡莲目"则未发现含氰甙化合物。

图 11 毛茛科与单子叶植物的氰甙

(五) 脂肪酸

单子叶植物种子油中,脂肪酸的组成大致分为四个类型,即1.百合科、石蒜科、龙舌兰科等以油酸、亚油酸为主; 2.禾本科、莎草科(根油)以油酸、亚油酸、棕榈酸为主; 3.姜科(Zingiberaceae) 以油酸、棕榈酸、硬脂酸为主; 4.棕榈科以月桂酸、肉豆蔻酸及棕榈酸为主。毛茛科植物种子油的脂肪酸组成与百合科十分接近,亦以油酸、亚油酸为主[12]。

二、我们的看法

- 1. 从上述五类植物化学成份的比较分析可以看出,在双子叶植物中,没有一个类群能像毛茛科那样与单子叶植物的百合目有如此多的类似的化学成份,有的成份甚至仅仅为它们所共有,这种现象不能简单地用平行发展来解释,联系到百合目与毛茛科的一些原始类群在形态和组织解剖上的某些相似性,只能认为二者有着十分密切的亲缘关系,即单子叶植物通过百合目起源于原始的毛茛科植物。
- 2. Takhtajan 的被子植物进化系统认为,单子叶植物与毛茛科是在演化系列上毫不相关的两个类群,他把毛茛目的睡莲亚目(Nymphaeineae)分成所谓"睡莲目"(Nymphaeales)及"莲目"(Nelumbonales),使其分别为单子叶植物和毛茛科的祖先,我们看是不妥当的。从上述化学成份的比较,说明"睡莲目"与单子叶植物的化学成份几无相似之处,不可能由此产生单子叶植物。
- 3. 据此,我们认为单子叶植物毛茛一百合起源的主张与植物化学成份的比较所得到的结论是一致的。

参 考 文 献

- [1] 周俊 滇吉祥草的甾体成份 (1)。药学学报 11 (6): 408。1964。
- [2] 周俊、吴大刚、黄伟光 薯蓣科和龙舌兰科植物的甾体皂甙元。药学学报 12 (6): 392。1965。
- [3] 黄伟光 重楼属植物的皂甙及皂甙元。药学学报 12 (10): 657。1965。
- [4] 田村道夫 被子植物の系統。三省堂。1974。
- [5] Agarwal, S. K. et al. Triterpenoid saponins and their genins. Phytochem. 13:2623, 1974.
- [6] Boar, R. B. Cycloartane triterpenoids. Phytochem. 14: 1143. 1975.
- [7] Eichler, A. W. Syllabus der Vorlesungen über specielle und medicinisch Pharmceutische Botanik. 3, Aufl. Berlin. 1883.
- [8] Engler, A. et F. Diels Syllabus der Pflanzenfamilien. 11, Berlin, Gebrüder Borntraeger. 1936.
- [9.] Hegnauer, R. Chemotaxonomie der Pflanzen. Basel, Birkhauser, B. 2. 19-502. 1963.
- [10] Hegnauer, R. Chemotaxonomie der Pflanzen. Basel, Birkhauser, B. 5. 207-217. 1969.
- [11] Hegnauer, R. Chemotaxonomie der Pflanzen. Basel, Birkhauser, B. 6. 10-50. 1973.
- [12] Hilditch, T. P. and P. N. Williams The chemical constitution of natural fats. 4th ed. London, Chapman & Hall, 177-357. 1964.
- [13] Hiroshi Hikino and Yasuko Hikino Arthropod molting hormones, in "Fortschritte der Chemie Organischer Naturstoffe" 28: 256, 1970.
- [14] Hutchinson, J. The families of flowering plants, I. 1st ed. Macmillan, London. 1926.

- [15] Paffauf, R. E. A Handbook of alkaloids and alkaloids containing plants. New York. 1970.
- [16] Pelletier, S. W. Chemistry of the alkaloids. Norstrand Reinhold Co. 31—81, 151—170, 503—588, 1970.
- [17] Shamma, M. The isoquinoline alkaloids-chemistry and pharmacology (Organic chemistry: A series of monographs., Vol. 25). Academic New York. 1—594. 1972.
- [18] Smith, T. A. Recent advances in the biochemistry of plant amines. Phytochem. 14:865.
- [19] Takhtajan, A. Flowering plants, origin ant dispersal (Tr. from the Russian by C. Jeffrey). Edinburgh, Oliver & Boyd, 108—121, 1969.
- [20] Toshihro Nohara et al. Steroid glycosides in Paris polyphylla Sm. Chem. Pharm. Bull. 21 (6): 1240, 1973.

ON THE ORIGIN OF MONOCOTYLEDONAE FROM COMPARATIVE STUDIES OF THE CHEMICAL CONSTITUENTS

YANG TSUNG-REN AND CHOW JUN
(Laboratory of Phytochemistry, Yunnan Institute of Botany)

ABSTRACT

Through the comparative studies of alkaloids, steroids, triterpenoids, cyanogenic glucosides and fatty acids in the relevant orders of Monocotyledonae and "Nymphaeales", and Ranunculaceae, the authors point out the close phylogenetic relationship between the Ranunculaceae and Liliales. They support the hypothesis that Liliales, the oldest primitive Monocotyledonae, was originated from Ranunculaceae, and they disagree with the view point of Takhtajan who advocated that Alismales evolved from Cabombaceae.